

SYSTEME ECLAIRANT A HAUTE PERFORMANCE MECANIQUE ET OPTIQUE

La présente invention a trait à des mises en forme particulières de particules luminophores connues par ailleurs, aptes à garantir des propriétés mécaniques et optiques élevées, telles que tenue mécanique dans les conditions de manipulation les plus exigeantes, résistance au choc, à l'abrasion, à l'écrasement, à la fissuration, éventuellement à la délamination en cas de dépôt sur un substrat, au cisaillement, à la flexion... d'une part, transparence, quasi-absence de voile, transmission lumineuse contrôlée entre des valeurs pouvant approcher 100 % et des valeurs faibles dans le cas de matériaux très diffusants, homogénéité optique, absence de dégradation, de jaunissement, notamment sous l'effet de l'excitation,... d'autre part.

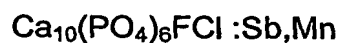
Le terme de particules luminophores se réfère à des particules aptes à émettre de la lumière, notamment dans le domaine des longueurs d'onde du visible, sous l'effet d'une excitation par rayonnement uv, faisceau d'électrons, rayons X, rayonnement gamma, champ électrique; ces particules sont de dimensions par exemple comprises entre quelques nanomètres et quelques microns, et utilisées notamment dans des lampes sous forme d'amas pulvérulents.

Par ailleurs la demande FR-A1-2 829 481 mentionne séparément l'enrobage de particules luminophores par une pellicule stabilisante de silicate de sodium, d'une part, et le dépôt des dispersions avec d'autres luminophores éventuellement, sous forme de films transparents sur un substrat en verre, d'autre part. Cependant, le document ne précise pas comment obtenir un film, ni a fortiori un film transparent.

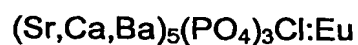
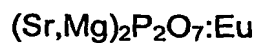
L'invention met à présent à disposition des composites de particules luminophores aptes à conserver une intégrité d'état et de forme pendant de longues périodes, dans des conditions habituelles d'utilisation (assemblage, installation, nettoyage...).

Ce but est atteint par l'invention qui a pour objet un système éclairant constitué de particules luminophores dispersées dans une matrice solide et durable en permettant la manipulation par un utilisateur.

Des particules luminophores entrant dans le cadre de l'invention sont, par exemple :



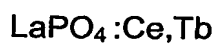
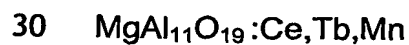
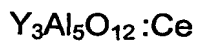
5



15



25



3,5MgO.0,5MgF₂.GeO₂:Mn

(Sr,Mg)₃(PO₄)₂:Sn

5

Y₂O₃:Eu

CaSiO₃:Pb,Mn

10 BaSi₂O₅:Pb

(Ba,Sr,Mg)₃Si₂O₇:Pb

SrB₄O₇:Eu

15

YPO₄:Ce

LaPO₄:Ce

20 (Mg,Ba)Al₁₁O₁₉:Ce

LiAlO₂:Fe

ZnS :Ag,Cl

25

ZnS:Mn

ZnS :Ag,Al

30 ZnS:Cu,Al

ZnS :Cu,Au,Al

Y₂O₂S :Eu

ZnS :Ag+(Zn,Cd)S :Cu

ZnS:(Zn)

5

(KF,MgF₂):Mn

(Zn,Cd)S:Ag

10 (Zn,Cd)S:Cu

ZnO:Zn

(Zn,Cd)S:Cu,Cl

15

ZnS:Cu

ZnS:Cu,Ag

20 MgF₂:Mn

(Zn,Mg)F₂:Mn

Zn₂SiO₄:Mn,As

25

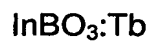
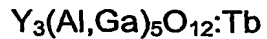
Gd₂O₂S:Tb

Y₂O₂S:Tb

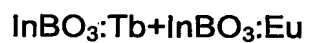
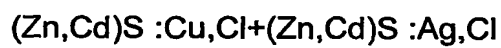
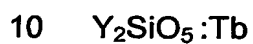
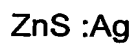
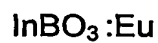
30 Y₃(Al,Ga)₅O₁₂:Ce

Y₂SiO₅:Ce

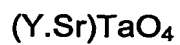
Y₃Al₅O₁₂:Tb



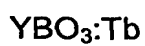
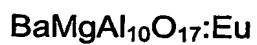
5



15

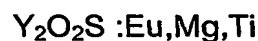
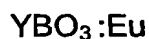


25





5



15

Ces particules luminophores ou ces mélanges de particules luminophores se caractérisent par l'émission de rayonnements de longueurs d'ondes dans le domaine du visible, correspondant à différentes couleurs, de lumière blanche, ou dans l'ir ou l'uv. Les trois derniers cités de la liste ci-dessus sont remarquables par l'intensité, la persistance et la durée de leur activité, après que toute source d'excitation en a été éloignée, notamment la nuit.

L'invention permet donc de disposer d'objets éclairants solides, manipulables, intègres et résistants pouvant revêtir une multitude de formes telles que de revêtement sur un substrat, aptes à éclairer dans différentes couleurs, ouvrant la voie aux créations esthétiques ou artistiques les plus originales et variées.

De préférence, les particules sont luminophores dans le domaine du visible, dans lequel la plupart des applications envisagées ci-dessous présentent le plus grand intérêt.

Les particules sont excitables par un rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'uv, du visible, de l'ir, soit par des rayons X ou des rayons gamma, soit par un faisceau de particules (électrons, ions), soit par un champ électrique. L'excitation par uv peut provenir de la désexcitation d'un plasma ou d'un gaz ionisé.

Selon un mode de réalisation préféré, la matrice est inorganique et comprend, de manière particulièrement préférée, du silicate de lithium. Il doit être précisé que les silicates de sodium et dans une moindre mesure de potassium conviennent à la rigueur pour un système éclairant opaque, le silicate de lithium étant particulièrement recommandé pour un système éclairant transparent. Ainsi, on observe avec le silicate de sodium la migration en surface d'une croûte très hygroscopique et diffusante à base de soude, qui se régénère continuellement. Le silicate de lithium s'est avéré remarquable pour la possibilité d'y répartir de manière homogène des concentrations élevées de particules luminophores à l'état le plus individualisé qui soit, ainsi que pour sa compatibilité avec de nombreux substrats, dont le verre. Par le fait que la matrice comprend du silicate de lithium, on entend en réalité que la matrice est un produit de transformation partielle ou totale du silicate de lithium, en particulier la silice, dans lequel le silicate de lithium et/ou le lithium demeure parfaitement détectable.

Selon un autre mode de réalisation, la matrice comprend un produit de polymérisation/polycondensation d'alkoxyde de silicium tel que tétraéthoxysilane (TEOS), tétraméthoxysilane (TMOS), méthyltriéthoxysilane (MTEOS) et similaires. Ces précurseurs de la matrice offrent d'excellentes conditions de compatibilité avec de nombreuses particules luminophores parmi celles précitées.

Dans une réalisation pratique et efficace de l'invention, la matrice est sous forme d'une couche mince en adhésion avec un substrat constitué notamment de verre par exemple sous forme d'une feuille, mais aussi d'une dalle destinée à constituer un écran électronique, d'un tube notamment pour l'éclairage, de fibre ou tissu, ou de matière plastique. Citons pour cette dernière toute matière plastique transparente en général, telle que polycarbonate, polyvinylbutyral, polyoléfine telle que polyéthylène, polypropylène, poly(téréphtalate d'éthylène), polyuréthane, polymère acrylique tel que poly(méthacrylate de méthyle), résine ionomère, divers copolymères...dont l'utilisation est limitée, bien entendu, par une éventuelle formation de la couche mince à une température susceptible d'affecter ou dégrader la matière plastique.

L'invention comprend deux variantes principales.

Selon la première variante, les particules luminophores sont en suspensions aqueuses et leurs dimensions sont au plus égales à 100 nm, de préférence à 30 nm, de préférence à 10 nm, et l'ensemble qu'elles forment avec la

matrice est transparent.

Selon la seconde variante, les dimensions des particules luminophores sont comprises entre 0,5 et 10 μm , des particules diffusant la lumière visible pouvant alors avantageusement être intégrées dans la matrice (il peut s'agir d'autres
5 particules que les particules luminophores, de dimensions notamment comprises entre 100 nm et 1 μm , notamment entre 300 et 700 nm, telles que d'alumine, ou des particules luminophores elles-mêmes ; ces particules diffusant la lumière visible sont diélectriques, semiconductrices ou conductrices).

Ainsi, les particules luminophores de dimensions comprises entre 30 et 500
10 nm ne sont pas exclues de l'invention, celles notamment de dimensions au moins égales à 400 nm étant susceptibles de diffuser la lumière visible, pouvant rendre inutile l'ajout d'autres particules diffusantes.

Dans une mise en œuvre particulièrement intéressante du système éclairant de l'invention, dans le cas où la matrice est sous forme d'une couche
15 mince en adhésion avec un substrat, ce dernier est apte à exciter les particules luminophores, il est notamment électroconducteur, en particulier du type électroluminescent dans l'uv.

Dans une réalisation également avantageuse, le substrat est apte à émettre une onde de longueur d'onde du domaine du visible sous une excitation
20 appropriée ; il est alors, par exemple, en verre à teneur en cérium, apte à émettre une lumière bleue sous rayonnement ultra-violet.

Selon une autre alternative de conception du système éclairant, on peut distinguer les deux cas dans lesquels

- des particules luminophores émettant différentes longueurs d'ondes sont
25 associées, individualisées et homogénéisées, de manière à produire une lumière blanche, jaune...d'une part ; et
- des particules luminophores identiques ou émettant différentes longueurs d'ondes sont associées selon des compositions et/ou concentrations variables, de manière à former des signes tels qu'écrits ou similaires, ou
30 dans tout autre but notamment décoratif.

Les principaux procédés de préparation du système éclairant de l'invention consistent

- en des procédés de dépôt à froid par voie liquide, tels que spray coating, flow coating, dip coating, spin coating, sérigraphie, suivis d'un traitement

thermique à 100-650 °C par exemple (recuit, trempe...), selon la nature de la matrice ; ou

- en un procédé de dépôt sous vide .

D'autre part, l'invention a aussi pour objets :

- 5 - l'application du système éclairant décrit précédemment à un dispositif transparent ;
- l'application du système éclairant à un dispositif diffusant la lumière ;
- l'application du système éclairant à une lampe, notamment de très faible épaisseur, ou à un dispositif éclairant la nuit, notamment pour la
- 10 signalisation, ou décoratif, à une lampe plane telle que décrite dans la demande WO 04/15739 ;
- l'application du système éclairant à un vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple destiné au bâtiment, à un véhicule de transport, tel que lunette arrière, vitre latérale ou de toit d'automobile, à tout autre véhicule terrestre,
- 15 aquatique ou aérien, au mobilier urbain tel qu'abribus, panneau de signalisation ou publicitaire, à un aquarium, une vitrine, une serre, à l'ameublement intérieur, à un miroir, un écran de système d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, un vitrage électrocommandable comme un vitrage électrochrome, à cristaux liquides, électroluminescent,
- 20 ou un vitrage photovoltaïque.

Il est précisé que dans cette dernière application, l'association du système éclairant au vitrage est compatible avec toutes fonctionnalisations connues de celui-ci, soit sur la même face que celle supportant le système éclairant, au-dessus ou en-dessous, soit sur d'autres faces du vitrage ; couche

25 hydrophobe/oléophobe, hydrophile/oléophile, photocatalytique antisalissure, empilement réfléchissant le rayonnement thermique (antisolaire) ou ir (bas-émissif), antireflet...

Citons à titre d'exemple intéressant un vitrage séparant par exemple une enceinte de bâtiment de l'atmosphère extérieure, dont la face intérieure est

30 éclairante selon l'invention, et la face extérieure électrochrome, c'est-à-dire apte à s'assombrir par mise sous tension de la couche. Ainsi obtient-on une fonctionnalité d'éclairage vers l'intérieur, et d'occultation des lumières extérieures.

Dans l'application de vitrage éclairant selon l'invention, le vitrage garantit

une transparence et une qualité optique maximales en l'absence d'excitation, et constitue une surface éclairante en présence d'une excitation.

L'application écran de système d'affichage est généralisable à toutes applications nécessitant une source de lumière et des moyens de traitements de celle-ci, sous forme d'une boîte à lumière.

Il s'agit notamment de fonds d'écran (backlight en anglais).

L'invention est illustrée par les exemples de réalisation ci-dessous.

EXEMPLE 1

Il est tout d'abord procédé à la synthèse des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ par voie colloïdale.

L'ensemble de la synthèse des solutions colloïdales est conduite dans l'eau, à une température de 60°C . Le complexe de citrate insoluble est formé par mélange de 0,75 équivalent de citrate de sodium ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, 15ml) et de 1 équivalent de $(\text{Y,Eu})(\text{NO}_3)_3$ ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, 20 ml). L'addition de 0,75 équivalent d'une solution Na_3VO_4 de pH 12,5 ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, 15 ml) provoque la dissolution du précipité et le début de la réaction. Le pH de la solution limpide obtenue est de 7,6. Au bout de 30 minutes de réaction, le chauffage est arrêté. La solution colloïdale obtenue est alors dialysée dans de l'eau à pH neutre afin d'éliminer les différents contre-ions (Na^+ , NO_3^-) ou les éventuelles espèces n'ayant pas réagi. Après l'étape de dialyse, la concentration de la solution colloïdale est de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Les solutions colloïdales sont ensuite concentrées par évaporation à sec de l'eau dans des conditions douces (40°C et sous vide). La poudre obtenue se redisperse facilement dans un très faible volume d'eau, ce qui permet d'obtenir des solutions colloïdales très concentrées (jusqu'à 2 mol.l^{-1} , soit 400 g.l^{-1}). En outre, la taille mesurée en diffusion de la lumière après redispersion ($10 \pm 3 \text{ nm}$) est identique à celle du colloïde obtenu après dialyse : les colloïdes ne subissent aucune agrégation lors de l'étape de concentration. En conséquence, les solutions colloïdales concentrées sont optiquement transparentes.

Les films luminescents transparents ont été élaborés de la façon suivante. A 4 ml de solution colloïdale de nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ concentrée est ajouté de 0,2 à 1 ml de silicate de lithium (30% massique dans l'eau, pH 12). Le sol obtenu

est filtré (préfiltre en fibres de verre et filtre à 0,45 μ m) puis déposé par centrifugation (vitesse de rotation de 1000 tr/min pendant 60 secondes) sur substrat de verre float (5 x 5 cm²). Les films minces obtenus sont finalement recuits à 450°C pendant 12 heures. Le rôle de ce traitement thermique est de
5 consolider mécaniquement le film et d'augmenter la luminescence (élimination de groupements hydroxyles qui inhibent la luminescence des ions europium). Les films minces après recuit sont parfaitement transparents et d'épaisseur comprise entre 0,2 et 0,7 μ m.

Les films minces ont été placés sous une lampe uv émettant à 254 nm. Une
10 luminescence rouge caractéristique des ions europium au sein de la matrice YVO₄ est observée. Des mesures de luminance ont été effectuées et ont confirmé ce qui est visuellement observé : l'émission lumineuse est plus intense sur la tranche du film qu'au centre. En effet, la luminance est de 5 Cd/m² au centre, alors qu'elle est de 20 Cd/m² sur la tranche.

15

EXEMPLE 2

Cet exemple décrit la préparation de couches luminescentes diffusantes.

A 176 g d'eau déionisée on ajoute 12,8 g de particules d'alumine de
20 diamètre moyen 500 nm et 0,24 g d'acide polyacrylique (solution à 50 % en poids dans l'eau). De la soude est ensuite ajoutée jusqu'à atteindre un pH de 10. On ajoute ensuite 5 g de particules LaPO₄:Ce,Tb de diamètre moyen 2 μ m commercialisé par la société Nichia. Le mélange est ensuite homogénéisé dans une turbine pendant 5 minutes. On ajoute alors 11 g de silicate de lithium (solution
25 à 30 % en poids dans l'eau). Après 5 minutes d'homogénéisation dans une turbine, le mélange est déposé sur un substrat en verre de 10X10 cm² par flow coating .

On sèche thermiquement sous lampe ir (température du revêtement d'environ 80°C). Le revêtement obtenu présente une T_L de 60 % et un flou proche
30 de 100 %.

Sous photoexcitation à 257 nm, on observe une luminescence verte produite dans le revêtement.

REVENDICATIONS

1. Système éclairant constitué de particules luminophores dispersées dans une matrice solide et durable en permettant la manipulation par un utilisateur.
2. Système éclairant selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules sont luminophores dans le domaine du visible.
3. Système éclairant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les particules sont excitables par un rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'uv, du visible, de l'ir, soit par des rayons X ou des rayons gamma, soit par un faisceau de particules (électrons, ions), soit par un champ électrique.
4. Système éclairant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matrice est inorganique.
5. Système éclairant selon la revendication 4, caractérisé en ce que la matrice comprend du silicate de lithium.
6. Système éclairant selon la revendication 4, caractérisé en ce que la matrice comprend un produit de polymérisation/polycondensation d'alkoxyde de silicium.
7. Système éclairant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matrice est sous forme d'une couche mince en adhésion avec un substrat.
8. Système éclairant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules luminophores sont en suspensions aqueuses, et en ce que leurs dimensions sont au plus égales à 100 nm, de préférence à 30 nm, de préférence à 10 nm, et que l'ensemble qu'elles forment avec la matrice est transparent.
9. Système éclairant selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les dimensions des particules luminophores sont comprises entre 0,5 et 10 μm .
10. Système éclairant selon la revendication 9, caractérisé en ce que la matrice comprend des particules diffusant la lumière visible.
11. Système éclairant selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le substrat est apte à exciter les particules luminophores,

notamment électroconducteur, en particulier du type électroluminescent dans l'uv.

- 5
12. Système éclairant selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le substrat est apte à émettre une onde de longueur d'onde du domaine du visible sous une excitation appropriée.
13. Système éclairant selon la revendication 12, caractérisé en ce que le substrat est en verre à teneur en cérium apte à émettre une lumière bleue sous rayonnement ultra-violet.
- 10
14. Système éclairant selon la revendication 7, caractérisé en ce que le substrat est en verre, notamment sous forme d'une feuille, dalle, tube, fibre ou tissu.
- 15
15. Système éclairant selon la revendication 7, caractérisé en ce que le substrat est en matière plastique.
16. Système éclairant selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que des particules luminophores émettant différentes longueurs d'ondes y sont associées, individualisées et homogénéisées, de manière à produire une lumière notamment blanche.
- 20
17. Système éclairant selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que des particules luminophores identiques ou émettant différentes longueurs d'ondes y sont associées selon des compositions et/ou concentrations variables, de manière à former des signes tels qu'écrits ou similaires, ou dans tout autre but notamment décoratif.
- 25
18. Application d'un système éclairant selon l'une des revendications précédentes à un dispositif transparent.
19. Application d'un système éclairant selon l'une des revendications 1 à 17 à un dispositif diffusant la lumière.
- 30
20. Application selon la revendication 18 ou 19 à une lampe, notamment de très faible épaisseur, ou à un dispositif éclairant la nuit, notamment pour la signalisation, ou décoratif, ou à une lampe plane.
21. Application selon l'une des revendications 18 à 20, à un vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple destiné au bâtiment, à un véhicule de transport, tel que lunette arrière, vitre latérale ou de toit d'automobile, à tout autre véhicule terrestre, aquatique ou aérien, au mobilier urbain tel qu'abribus, panneau de signalisation ou publicitaire, à

5

un aquarium, une vitrine, une serre, à l'ameublement intérieur, à un miroir, un écran de système d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, un vitrage électrocommandable comme un vitrage électrochrome, à cristaux liquides, électroluminescent, ou un vitrage photovoltaïque.